

PAT-NO: JP402173663A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02173663 A

TITLE: IMAGE FORMING METHOD WITH ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE
UTILIZING IMPROVED NONSINGLE CRYSTAL SILICON TYPE
PHOTORECEPTIVE MEMBER

PUBN-DATE: July 5, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAZAKI, KOJI

KARIYA, TOSHIMITSU

AOIKE, TATSUYUKI

EBARA, TOSHIYUKI

YOSHINO, TOSHIHITO

OTOSHI, HIROKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63329637

APPL-DATE: December 27, 1988

INT-CL (IPC): G03G005/08, G03G005/08 , G03G021/00

US-CL-CURRENT: 430/84

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable formation of picture of high quality for a long time by using a specified photoreceptive member comprising a specified material and contg. specified atoms and using also a necessary filter in combination therewith.

CONSTITUTION: A latent image is formed by image-exposure at electrostatic parts 203 on a photosensitive body 201 of a nonsingle crystal silicon type photoreceptive member constituted by successively laminating a photoconductive layer comprising a nonsingle crystal silicon type material, a latent image holding layer contg. Si atoms, C atoms, atoms of an element of the group III of

the periodic table, and, if necessary, H atoms and halogen atoms, and a sensible image holding layer contg. Si atoms, C atoms, and if necessary, H atoms and halogen atoms, on a base body. The latent image is transformed to a sensible image by being developed in a developing device 204, and the sensible image is transferred to transfer paper P in a transfer/separating charging device 206. In this stage, a filter 223 for removing ozone comprising a metal oxide catalyst enclosing a heater is used in combination, and harmful ozone which is generated by an electric charge in a charging device 202 and impairs the photosensitive body, is used. A photosensitive body having high durability is also adopted. Thus, bright pictures having high quality are formed for over a long time.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平2-173663

⑤ Int.Cl.⁵

G 03 G 5/08

21/00

識別記号

1 0 5
3 0 3

庁内整理番号

7381-2H
7381-2H
6605-2H

④ 公開 平成2年(1990)7月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 改良された非単結晶シリコン系光受容部材を用いた電子写真装置による画像形成方法

⑯ 特 願 昭63-329637

⑰ 出 願 昭63(1988)12月27日

⑱ 発 明 者	山 崎	晃 司	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	狩 谷	俊 光	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	青 池	達 行	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	江 原	俊 幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 野	豪 人	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	大 利	博 和	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社		東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 荻上 豊規			

明 細 書

(発明の属する技術分野)

1. 発明の名称

改良された非単結晶シリコン系光受容部材を用いた電子写真装置による画像形成方法

本発明は、非単結晶シリコン系光受容部材を用いた電子写真装置による画像形成方法に関するものであって、特に、細線や微小ドットを良好に再現し、高品質の画像を得ることのできる画像形成方法に関するものである。

2. 特許請求の範囲

(1) 電子写真装置による画像形成方法において、光受容部材として少なくとも非単結晶シリコン系の材料で構成され光導電性を示す第1の層と、シリコン原子と炭素原子と周期律表第Ⅲ族に属する原子、及び必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含み、潜像を保持する機能を有する第2の層と、シリコン原子と炭素原子、及び必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含み顕像を保持する機能を有する第3の層とを基体上に順次積層してなる光受容部材を用い、帯電時に発生するオゾン除去するための、ヒーターを内蔵した金属酸化物触媒系オゾン除去フィルターを用いて画像形成を行うことを特徴とする電子写真装置による画像形成方法。

(従来技術の説明)

非単結晶シリコン系光受容部材は表面硬度が高く、半導体レーザー(770nm～800nm)などの長波長光に高い感度を示し、しかも繰り返し使用による劣化も殆ど認められないなど、特に、高速複写機や前記半導体レーザーを用いたLBP(レーザービームプリンター)等の電子写真装置用光受容部材として評価されて使用されている。そしてこうした非単結晶シリコン系光受容部材及びこれを用いた複写装置ならびに画像形成プロセスは、概略以下のとおりのものである。

第3図は、従来の代表的な光受容部材の模式的断面図であって、301はA₂等の導電性支持体、302は導電性支持体301からの電荷の注入を

3. 発明の詳細な説明

阻止するための電荷注入阻止層、303は少なくとも非単結晶シリコン系の材料で構成され光導電性を示す光導電層、304は光導電層を保護するための表面保護層である。

第4図は、従来の複写機の画像形成プロセスを示す概略図であって、矢印方向に回転する光受容部材401の周辺にはよく知られているように、主帯電器402、静電潜像形成部位403、現像器404、転写紙給送系405、転写・分離帯電器406、クリーナー407、搬送系408、除電光409などが配設されている。

ヒーター423によって加温された光受容部材401は主帯電器402によって一様に帯電され、これにハロゲンランプ、蛍光灯等の光源410により発した光をプラテンガラス411上の原稿412に照射し、その反射光をミラー系413～416、レンズ系417、フィルター418を介して光受容部材表面上に導き投影されて静電潜像が形成され、この潜像に現像器404からトナーが供給されてトナー像となる。

度ピーク680nm付近、感度域400～800nm)という利点を有しており、これを電子写真用画像形成装置に用い、通常の文書類の複写を行うような場合においては、文字のつぶれあるいは、細りといった画質の低下もみられず実用上十分な水準を有しているが、近年の印刷なみあるいはそれ以上の高画質の要求に対しては必ずしも十分なものではないのが実情である。

すなわち、100μm程度以下の極細線を再現しようとするとき線幅の太りや細りが発生し、例えば□2mm程度の「露」の字などでは「口」の部分がつぶれて読みずらかったり、同じく「電」の字の横線が細って見えにくかったりすることがしばしば生じていた。そしてこのレベルでは、出版物刊行の手段として用いるには解像度が不十分であることから、パーツカタログやマニュアル(手引書)等の少量部数の刊行も割高な活版印刷や凸版印刷にたよらざるを得ないというのが実情であった。

特に使い込んだ感光体を高温環境下で使用する

一方、転写紙通路419、レジストローラ422よりなる転写紙供給系405を通して、光受容部材方向に供給される転写材Pは、転写帯電器406と、光受容部材401の間隙において、背面からトナーとは反対極性の電界を与えられ、これによって、光受容部材表面のトナー像は転写材Pに転移する。

分離された転写材Pは、転写紙搬送系408を通して定着装置(図示せず)に至って、トナー像は定着されて装置外に排出される。

尚、転写部位において、転写に寄与せず光受容部材表面に残る残留トナーはクリーナー407に至り、クリーニングブレード421によってクリーニングされる。

上記クリーニングにより更新された光受容部材表面はさらに除電光源409から除電露光を与えられて再び同様のサイクルに供せられる。

ところで、上述のような画像形成プロセスにおいて用いられる非単結晶シリコン系光受容部材は、前述のとおり長波長光にも高い感度を有する(感

場合などには、こうした現象が顕著にあらわれ、その対応として非単結晶シリコン系光受容部材をヒーターにより加熱するなどによりその再現性を確保しているのが実情であった。しかし、このような方法によっても電子写真用画像形成装置への通電が断たれていた直後などにおいてはヒーターによる除湿効果があらわれにくく、より安定で良好な画質の確保が求められていた。

また前述のような画像形成プロセスにおいて、光受容部材に感光性を付与する帯電工程においてはコロナ帯電を用いることが主流であり、帯電と同時に相当量のオゾンないしオゾン生成物(窒素酸化物等)を発生する。その発生量は帯電器に供給される電流量に比例し、正帯電に比べ負帯電の方が一般的に5～10倍量のオゾンを発生する。オゾンは人体、特に呼吸器等に有害であり、従来より活性炭フィルターによる吸着・分解等の手段を用いて排気中のオゾン濃度が0.1ppm以下になるよう処理していた。しかし、こうした電子写真装置の普及にとともに、狭い部屋におかれたり、

個人用途が増えるにしたがって、より一層の排出オゾン量の低減が求められている。

又、電子写真用画像形成装置内部に発生したオゾン及び／又は該オゾンが周辺の空気成分と反応して生じたオゾン生成物は感光体表面に吸着し、感光体表面を化学反応によって変質させたり、感光体との間に電子的な相互作用を及ぼし、感光体の電気的特性を変化させるというような弊害を生じる場合があった。そして特に複写枚数の多い使い込んだ感光体を高温環境下で使用する場合には、このことが解像度低下の大きな要因となることが少なくなかった。

又、更に前記オゾン処理フィルターについては、従来からその耐久性とオゾン除去効率が十分ではないことが指摘されていた。まず耐久性については、従来、主に活性炭をダンボール紙等に担持させて、吸着、および炭素による還元分解によってオゾンを除去していたため、約1年程使用していると、前記の吸着力が弱まり、そのオゾン除去効率は著しく低下するため、定期的交換を必要とし

ていた。

また、オゾン除去効率においても吸着による除去が主流であるため、その効率は低く、従来からオゾンが25℃以上になると自己分解をはじめることから、複写機等、電子写真装置内のモーターやランプ等から発生する熱により分解する分も含めてようやく0.1ppm以下の排出オゾン量にするのが限界であった。

これらの欠点を補うために、処理媒体として従来の活性炭から、銅(Cu)、マンガン(Mn)系の酸化物触媒に変えることが好ましいが、触媒自体が高価である上に触媒はそのオゾン分解活性が温度に大きく依存するため、朝一番での使用等電子写真装置が冷えていて、しかるに、排気温度が低い場合にはオゾン処理効率が低く、耐久性に富み加温状態では高い処理効率を有する触媒の利点を十分に生かしきれていなかった。

(発明の目的)

本発明は、上述、従来技術の欠点を克服すべく成されたものであって、良好な画像品質を得る事

のできる画像形成方法を提供することを目的としている。

さらに本発明は、どのような環境下においても安定で良好な鮮鋭度を有した画像を得ると同時に、排出オゾン量を低減できる画像形成方法を提供することを目的としている。

(発明の構成・効果)

本発明は、電子写真装置による画像形成方法において、光受容部材として少なくとも非単結晶シリコン系の材料で構成され光導電性を示す第1の層と、シリコン原子と炭素原子と周期律表第Ⅳ族に属する原子、及び必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含み、潜像を保持する機能を有する第2の層と、シリコン原子と炭素原子、及び必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含み顕像を保持する機能を有する第3の層とを基体上に順次積層してなる光受容部材を用い、帯電時に発生するオゾンを除去するための、ヒーターを内蔵した金属酸化物触媒系オゾン除去フィルターを用いて画像形成を行うことを特徴としている。

本発明者らは、試行錯誤を繰り返しながら、鋭意検討を重ねていった結果、上述のような特定の構成による画像形成方法、すなわち、光受容部材及び付帯環境安定化装置であるオゾン除去フィルターに極めて限定されたものおしを組み合わせることで画像形成を行う方法によって、はじめて前記本発明の目的が達成されることを見いだすに至った。

そしてこのような特定の構成に基づく画像形成方法を用いることによって、電子写真用画像形成装置周辺のオゾン濃度を抑制しながら、良好な鮮鋭度の複写画像が得られ、従来以上に安定した高画質の複写画像を得ることができる。

上記のような特段の効果は、後述する一連の実験から明らかとなったものであって、その理由は現時点では必ずしも明らかであるとはいえないが、光受容部材において潜像保持層を顕像保持層下に設けることより、環境に影響されることなく良好な潜像が得られること、及び前述のとおりの特定されたオゾン除去フィルターを用いてオゾン除去することによって、顕像保持層の変質を防ぎ、潜

像を現像剤間に良好な静電気力が働きやすくなったことの両者が相乗的に作用した結果、得られるのではないかと推察される。

また更に、本発明の方法によって高画質が得られる理由は、単に本発明に用いるオゾン除去フィルターによりオゾン及びオゾン生成物が効率的に除去され、ために光受容部材の特性が十分に発揮されるというだけにとどまらず、従来のオゾン除去フィルターを用いる場合とは別の化学的作用が関与することによって、本発明に用いる光受容部材との間に特別の相互作用を及ぼすことによってもたらされるものであると考えられる。

更に、従来高価で、低温時のオゾン除去性能に劣るため、あまり用いられていなかった金属酸化物触媒系のオゾン除去フィルターを、低価な金属ハニカム材に樹脂膜を下塗りし、樹脂結着剤に分散した金属酸化物触媒をディッピング塗布するのみの低コスト製法で、大巾なコストダウンを図るとともに、熱伝導性に富む金属ハニカム担持体を加熱ヒーターで加熱することにより通過雰囲気

低温であるにもかかわらず、触媒活性を向上させ除去率を大巾に高めたことは、上述の効果を出す上で特段の役割を果たしているものと考ええる。

以下、本発明を図面を用いて具体的に説明する。

光受容部材

本発明に用いられる代表的な光受容部材の模式的断面図を第1図に示す。第1図(a)は本発明に用いられる光受容部材の最も基本的な構成を示すものである。図において、101はA₂等の導電性支持体を示している。102は少なくとも非単結晶シリコン系の材料で構成され光導電性を示す光導電層を示している。103はシリコン原子と炭素原子と周期律表第Ⅲ族に属する原子、及び必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含み潜像を保持する機能を有する潜像保持層を示している。104はシリコン原子と炭素原子及び必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含み顕像を保持する機能を有する顕像保持層を示している。

第1図(b)は本発明に用いられる光受容部材の好

ましい一実施態様を示すものである。図において105は、導電性支持体101と光導電層102の間に必要に応じて設けられ、導電性支持体101からの電荷の注入を阻止するための電荷注入阻止層を示している。

第1図(c)は本発明に用いられる光受容部材の好ましい別の一実施態様を示すものである。図において106は導電性支持体101と電荷注入阻止層105の間に必要に応じて設けられ、電子写真用画像形成装置の画像露光源に長波長光の半導体レーザー等を用いる場合に、干渉現象の現出を防止するために長波長光を吸収する機能を有する長波長光吸収層を示している。尚、必要に応じて、長波長光吸収層106上に直接光導電層102を設けても良い。

光導電層102は、非単結晶シリコンを母体とし、必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含有し、更には、必要に応じて炭素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、周期律表第Ⅲ族に属する原子（以後「第Ⅲ族原子」と略記する。）、周

期律表第Ⅴ族に属する原子（以後「第Ⅴ族原子」と略記する。）、及び周期律表第Ⅵ族に属する原子（以後「第Ⅵ族原子」と略記する。）のうちの少なくとも一種を含有してもよい。

光導電層102に含有される水素原子及び／又はハロゲン原子の含有量は、0.1～40原子%とされるのが望ましい。

又、第Ⅲ族原子を含有する場合、その含有量は潜像保持層103の第Ⅲ族原子の含有量の5分の1以下とされるのが望ましい。

光導電層102の層厚は、1～100μmとされるのが望ましい。

潜像保持層103は、シリコン原子と炭素原子と第Ⅲ族原子及び必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含有し、更には、必要に応じてゲルマニウム原子、スズ原子、第Ⅴ族原子及び第Ⅵ族原子のうちの少なくとも一種を含有してもよい。

潜像保持層103に含有される炭素原子の含有量は、1～90原子%とされるのが望ましく、第

Ⅲ族原子の含有量は $1 \sim 5 \times 10^4$ 原子ppmとされるのが望ましく、水素原子及び／又はハロゲン原子の含有量は $0.1 \sim 70$ 原子ppmとされるのが望ましい。

潜像保持層103の層厚は、 $3 \times 10^{-3} \sim 30$ μm とされるのが望ましい。

顕像保持層104は、シリコン原子と炭素原子及び必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含有し、更には、必要に応じてゲルマニウム原子、スズ原子、第Ⅲ族原子、第Ⅴ族原子及び第Ⅵ族原子のうちの少なくとも一種を含有してもよい。

顕像保持層104に含有される炭素原子の含有量は $1 \sim 90$ 原子%とされるのが望ましく、さらには、潜像保持層103の炭素原子の含有量より多いのが好ましい。

水素原子及び／又はハロゲン原子の含有量は $0.1 \sim 70$ 原子ppmとされるのが望ましい。又、第Ⅲ族原子を含有する場合、その含有量は潜像保持層103の第Ⅲ族原子の含有量の10分の1以下とされるのが望ましい。

In (インジウム), Tl (タリウム) 等があり、特にB, Al, Ga が好適である。第Ⅴ族原子としては、具体的には、N (窒素), P (磷), As (砒素), Sb (アンチモン), Bi (ビスマス) 等があり、特にN, P, As が好適である。第Ⅵ族原子としては、具体的には、O (酸素), S (硫黄), Se (セレン), Te (テルル), Po (ポロニウム) 等があり、特にO, S, Se が好適である。

本発明に用いられる光受容部材は、真空堆積膜形成法によって、所望特性が得られるように適宜成膜パラメータの数値条件を設定して作成される。前記真空堆積膜形成法としては、具体的には、たとえばグロー放電法 (低周波プラズマCVD、高周波プラズマCVDまたはマイクロ波プラズマCVD等の交流放電プラズマCVD、あるいは直流放電プラズマCVD等)、ECR-プラズマCVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光CVD法、材料の原料ガスを分解することにより生成される活性種(A)

顕像保持層104の層厚は $3 \times 10^{-3} \sim 30$ μm とされるのが望ましい。

必要に応じて設ける電荷注入阻止層105は、非単結晶シリコンを母材とし、必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含有し、更に炭素原子、第Ⅲ族原子、第Ⅴ族原子及び第Ⅵ族原子のうちの少なくとも一種を含有する。

電荷注入阻止層105の層厚は、 $3 \times 10^{-3} \sim 15$ μm とされるのが望ましい。

必要に応じて設ける、長波長光吸収層106は、非単結晶シリコンを母材とし、必要により水素原子及び／又はハロゲン原子を含有し、更にゲルマニウム原子及び／又はスズ原子を含有する。また必要に応じて、炭素原子、第Ⅲ族原子、第Ⅴ族原子及び第Ⅵ族原子のうちの少なくとも一種を含有してもよい。

長波長光吸収層106の層厚は、 $5 \times 10^{-3} \sim 2.5$ μm とされるのが望ましい。

前記第Ⅲ族原子としては、具体的には、B (硼素), Al (アルミニウム), Ga (ガリウム),

と、該活性種(A)と化学的相互作用をする成膜用の化学物質より生成される活性種(B)とを、各々別々に堆積膜を形成するための成膜空間内に導入し、これらを化学反応させることによって材料を形成する方法 (以後「HRCVD法」と略記する。)、材料の原料ガスと、該原料ガスに酸化作用をする性質を有するハロゲン系の酸化ガスを各々別々に堆積膜を形成するための成膜空間内に導入し、これらを化学反応させることによって材料を形成する方法 (以後「FOCVD法」と略記する。) 等の方法が適宜選択使用できる。これらの真空堆積膜形成法は、製造条件、設備資本投資下の負荷程度、製造規模、作成される光受容部材に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望の特性を有する光受容部材を製造するに当たっての条件の制御が比較的容易に行い得ることからして、グロー放電法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、HRCVD法、FOCVD法が好適である。そして、これらの方法を同一装置系内で併用して形成してもよ

い。

第5図に本発明に用いる光受容部材の形成を行う際の代表的な堆積膜形成装置である高周波（以下、「RF」と略記する。）プラズマCVD装置の一例を示す。

図中の571～577のガスボンベには、本発明の光受容部材を形成するための原料ガス、例えば各々 SiH_4 、 H_2 、 CH_4 、 PH_3 、 B_2H_6 、 NO 、 Ar 等が密封されており、あらかじめガスボンベ571～577を取り付ける際に、各々のガスを、バルブ551～557から流入バルブ531～537のガス配管内に導入してある。

図中505は支持体、506は支持体ホルダーであり、514は支持体505を加熱するための加熱ヒーターである。

まず、例えば表面に旋盤を用いて鏡面加工を施した支持体505を支持体ホルダー506に挿入し、成膜炉501の上蓋507を開けて、成膜炉501内の加熱ヒーター514に支持体ホルダー506を挿入する。

527で調整する。成膜炉501内の圧力は、所望の圧力となるように真空計517を見ながら不図示の真空排気装置の排気速度を調整する。その後、不図示の温度コントローラーを作動させて、支持体505を加熱ヒーター514により加熱し、支持体505が所望の温度に加熱されたところで、流出バルブ577および補助バルブ518を閉じて、成膜炉501内へのガス流入を止める。

次に、各々の層を形成するのに必要な原料ガスの流出バルブ541～547と補助バルブ518を徐々に開いて、原料ガスを導入管508のガス放出孔509を通じて成膜炉501内に流入させる。この時、各原料ガスの流量が所望の流量となるように各々のマスフローコントローラー521～527で調整する。成膜炉501内の圧力は、所望の圧力となるように真空計517を見ながら不図示の真空排気装置の排気速度を調整する。その後、不図示のRF電源の電力を所望の電力に設定し高周波マッチングボックス512を通じて成膜炉501内にRF電力を導入し、RFグロー放

次にガスボンベ571～577のバルブ551～557、流入バルブ531～537、成膜炉501のリークバルブ515が閉じられていることを確認し、また、流入バルブ541～547、補助バルブ518が開かれていることを確認してまずメインバルブ516を開いて不図示の真空ポンプにより成膜炉501及びガス配管内を排気する。

その後、ガスボンベ571～577より各々のガスを、バルブ551～557を開けて導入し、圧力調整器561～567により各ガス圧力を所望の圧力に調整する。

次に流入バルブ531～537を徐々に開けて、以上の各ガスをマスフローコントローラー521～527内に導入する。

次に、流出バルブ547および補助バルブ518を徐々に開いて Ar ガスをガス導入管508のガス放出孔509を通じて成膜炉501内に流入させる。この時、 Ar ガス流量が所望の流量となるようにマスフローコントローラー

電を生起させ、支持体505上又はすでに成膜した層上に所望の層の形成を開始し、所望の層厚を形成したところでRFグロー放電を止め、また、流出バルブ541～547および補助バルブ518を閉じて、成膜炉501内へのガス流入を止め、層の形成を終える。

それぞれの層を形成する際に必要なガス以外の流出バルブは完全に閉じられていることは言うまでもなく、また、それぞれのガスが成膜炉501内、流出バルブ541～547から成膜炉501に至る配管内に残留することを避けるために、流出バルブ541～547を閉じ、補助バルブ518を開き、さらにメインバルブを全開にして系内を一旦高真空に排気する操作を必要に応じて行う。

また、必要に応じて、層形成を行っている間に層形成の均一化を図るため、支持体505および支持体ホルダー506を、不図示の、駆動装置によって所望される速度で回転させる。

画像形成方法

本発明に用いられる電子写真用画像形成装置の一例である模式的断面図を第2図に示す。第2図において、201は本発明に用いる光受容部材、202は主帯電器、203は静電潜像形成部位、204は現像器、205は転写紙給送系、206は転写・分離帯電器、207はクリーナー、208は転写紙搬送系、209は除電光源、210はハロゲンランプ・蛍光灯等の光源、211はプラテンガラス、212は原稿、213～216はミラー系、217はレンズ系、218はフィルター、219は転写紙通路、221はクリーニングブレード、222はレジストローラ、233はヒーターを内蔵する金属酸化物触媒系オゾン除去フィルターである。

第7～9図に本発明で用いられるオゾン除去フィルターの好ましい一例を示す。

第7図は、オゾン除去フィルターにリボンヒーター72を巻きつけ、金属ハニカム担持体からなるオゾンフィルター71を加熱させる構成をと

は、開口率75%、厚さ15mmのフィルターとして計算すると、圧力損失はそれぞれ3.5mmAq、1.8mmAq程度となる。

こうした空気抵抗の低さは電子写真用画像形成装置の装置内部からオゾンを排気するのに好適であるが、オゾン除去効率を上げる面ではさらに触媒面での乱流を形成した方が好ましいため、第8図のようにハニカムの配向面を変えて積層することが望ましい。更には、第8図のように配向面を90°程度で各ハニカム81、82を積層することにより、ハニカム特有の強度を増大させることとなり、それ自体の剛性が増すために、他の支持わく等が不要となるメリットもある。

第9図は、上述のオゾン除去フィルターの詳細な部分図である。92は厚み25μmのアルミシートを交互に接合したものでハニカム構造を形成する母材となるところのアルミシートである。93は金属酸化物触媒が振動や熱ひずみで剥離することを防止するための樹脂の下塗り層である。用いられる樹脂は特定されるものではないが、耐熱性

たもので、70mm角の膜厚25μmのアルミシートからなるアルミハニカムのまわりに120Wのリボンヒーターを巻きつけオゾン除去フィルターを加熱する構造をとっている。

上記のようなハニカム構造からなるオゾン除去フィルターは、金属酸化物触媒塗工後においても空気抵抗をきわめて低く抑えることができる。例えば厚さ15mm、セルサイズ（正六角形に完全展張した時の外接円の直径に相当）3mmで、1/3圧縮（正六角形の向い合う2辺を、その間隔を1/3に圧縮したもの）のアルミハニカムを、触媒を分散した樹脂液の中に浸し、これをハニカム開口方向にゆっくり引き上げ塗工したものは、開口率が約75%で、オゾン除去フィルター1立方センチメートルあたりの処理気体の接触面積が20cm²程度のオゾン除去フィルターが得られる。そして、この場合の圧力損失は2m/secの流速に対して1.5mmAq程度と良好な値を示す。これに対し従来の紙製のオゾン除去フィルターあるいはセラミック製のオゾン除去フィルターの場合に

に富み、アルミニウムとの密着性が良く、金属酸化物触媒層94の結着樹脂との相溶性の良いものが好ましい。例えばアクリル樹脂等が好ましいものとしてあげられる。

94は金属酸化物触媒層である。該層を形成する金属酸化物触媒としては、銅(Cu)、マンガン(Mn)、チタン(Ti)、シリコン(Si)等の酸化物が使用できる。これらの金属酸化物触媒はアクリル樹脂などの結着樹脂中に分散されて塗布され、金属酸化物触媒層が形成される。

このようにして構成されたオゾン除去フィルターは室温から200℃程度までの温度範囲で触媒活性が保たれ、使用可能だが、熱効率あるいはやけど等の安全性への配慮から40℃～100℃の範囲に設定するのが望ましい。

帯電ワイヤー近傍で発生したオゾン(O₃)は上述のような構成を有するオゾン除去フィルターを通過する際に、加熱されることによって触媒活性が高められた金属酸化物触媒と接触し、その触媒作用によって分解され、酸素(O₂)となって

無害化される。

本発明の電子写真画像形成方法は、前述の構成の光受容部材を用い、第2図のような構成の装置により、以下のようにして行われる。

まず、光受容部材201を矢印方向に回転させ、該光受容部材上に、主帯電器202によって一様なコロナ帯電を行い、これに光源210により発した光をブラテンガラス211上の原稿212に照射し、その反射光をミラー系213～216、レンズ系217、フィルター218を介して光受容部材表面上に導き、投影させて静電潜像を形成し、この潜像に現像器204からトナーを供給してトナー像を形成する。前記コロナ帯電時に主帯電器202に発生したオゾンは矢印方向に流れ、ヒーターで加熱されたオゾン除去フィルター223に吸着され、化学反応により酸素に変化して脱離する。

一方転写紙通路219、レジストローラ222よりなる転写紙供給系205を通して、光受容部材方向に供給される転写材Pは転写帯電器206

と光受容部材201の間隙において、背面から、トナーとは反対極性の電界を与えられ、これによって、光受容部材表面のトナー像は、転写材Pに転移する。

分離された転写材Pは、転写紙搬送系208をとって定着装置（図示せず）に至って、トナー像は定着され、転写材Pは装置外に排出される。

尚、転写部位において、転写に寄与せず光受容部材表面に残る残留トナーは、クリーナー207に至り、クリーニングブレード221によってクリーニングされる。

上記クリーニングにより更新された光受容部材表面はさらに除電光源209から除電露光を与えられて再び同様のサイクルに供せられる。

以下、実験例により本発明の効果をさらに詳しく説明する。

<実験例1及び比較実験例1>

担持体として20 μ m厚、セルサイズ2.5 μ m、1/2圧縮のアルミニウムハニカム、金属酸化物触媒層としてアクリル樹脂結着剤30部中に

CuO₂・MnO₂触媒70部を分散させたものを用いて第7図のような構成で□50 μ m、厚さ10 μ mのサイズのオゾン除去フィルターを作製した（実験例1）。同時にオゾン除去材料として活性炭を用い、これを上記第7図と同様の形状及びサイズとなるように成形し、第7図と同様にヒーターを巻いたものを用意した（比較実験例1）。次に市販のオゾン発生器によりオゾンを発生させ、これを風速3m/sec及び4.5m/secの流速で前記2種類のオゾン除去フィルターに流入させた。そして前記ヒーターによりオゾン除去フィルターの温度を種々に変化させながらそれぞれのオゾン除去フィルターの入口と出口でのオゾン量をエバラ実験機型EG-2001装置により測定し、その比を求めることによりオゾン除去率を計算した。結果を第6図に示す。第6図からあきらかなように活性炭を用いたオゾン除去フィルターでは3m/secという比較的遅い風速でも高々68%程度のオゾン除去率であるのに対し、金属触媒系のものにおいては、50℃以上の温度に設定した

場合90%程度のオゾンが除去できることがわかった。また風速を4.5m/secに増加させても、50℃以上の温度に設定すれば、70%を超えるオゾン除去効果があることがわかった。（尚、活性炭を用いた風速4.5m/secのオゾン除去率は、60%以下の値であったため図示しなかった。）

<実験例2>

金属酸化物触媒としてTiO₂触媒及びSiO₂触媒を用いた以外は実験例1と全く同様にして、オゾン除去率の検討実験を行ったところ、実験例1と同様風速3m/sec、50℃以上の温度という条件において、それぞれ85～95%程度の高いオゾン除去率を示すことがわかった。

<実験例3及び比較実験例2>

第5図に示すRFプラズマCVD装置を用い、既述の作製法に従って、直径108 μ m ϕ 、長さ358 μ m、厚さ5 μ mのアルミニウムシリンダー上に第1表に示す作製条件のもとに第1図(a)のような本発明に用いる層構成の光受容部材（感光体サンプルA）を、又第2表に示す作製条件のもとに

第3図のような従来の層構成の光受容部材（感光体サンプルB）を、それぞれ作製した。

一方、オゾン除去フィルターとして第3表に示す2種類の構成のもの（フィルターサンプルa, b）を用意し、これを第2図の223のように2台の同じ電子写真用画像形成装置内にそれぞれ設置した。

そして、上記2種類の感光体サンプルを上記2台の電子写真用画像形成装置にかわるがわる設置して、既述の手順に従って画像形成を行い画像評価を行った。画像評価の方法としては、テスト原稿としてキャノンテストシートNA-7を用い、目視で画質の良し悪しを判断する方法で行った。評価画像としては、上記2種類の感光体サンプル及びフィルターサンプルの各組み合わせにおける初期画像と、A-4を1万枚複写後、前記画像形成装置の電源を一旦切り、気温32.5℃、湿度85%の環境条件で5時間放置した後に再び電源を入れ、最初に装置を作動させたときの画像の2種類を選択して評価した。

これらの結果を第4表に示す。第4表からわかる通り、初期画像においては、どの組み合わせにおいても非常に優れた画像が得られるが、放置後の画像においては明確な差が生じ、本発明の画像形成方法すなわち感光体サンプルAとフィルターサンプルaとを組み合わせた画像形成方法のみが、初期画像と何ら変わることのない良好な画質を維持できるものであることがわかった。これらのことから、第1図のような特定の構成を有する光受容部材と、金属酸化物触媒系オゾンフィルターとを併用する本発明の画像形成方法を用いることにより、高温高湿下の装置始動時1回目という極めて苛酷な画像形成条件下においても、極めて良好な画像を形成できることが明らかとなった。

第1表（感光体サンプルA）

層の名称	ガス流量 (sccm)	放電電力 (W)	内圧 (Torr)	支持体温度 (℃)
下部阻止層	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /SiH ₄ 500 ppm	150	0.5	250
光導電層	SiH ₄ H ₂ B ₂ H ₆ /SiH ₄ 0.1 ppm	500	0.5	250
潜像保持層	SiH ₄ CH ₄ B ₂ H ₆ /SiH ₄ 500 ppm	300	0.3	250
顕像保持層	SiH ₄ CH ₄	100	0.5	250

第2表（感光体サンプルB）

層の名称	ガス流量 (sccm)	放電電力 (W)	内圧 (Torr)	支持体温度 (℃)
下部阻止層	SiH ₄ H ₂ PH ₃ /SiH ₄ 500 ppm	150	0.5	250
光導電層	SiH ₄ H ₂ B ₂ H ₆ /SiH ₄ 0.1 ppm	500	0.5	250
表面保護層	SiH ₄ CH ₄ B ₂ H ₆ /SiH ₄ 500 ppm	100	0.5	250

第 3 表

	フィルターサンプルa	フィルターサンプルb
担 持 体	板 厚: 30 μ m セルサイズ: 4 μ m 圧 縮 率: 1/4	段ボールNAS-26 ペーパーNP-6040Y
フィルター寸法	長さ: 300mm 幅: 30mm 厚さ: 15mm	同 左
オゾン除去材料	CuO ₂ ・MnO ₂ 触媒	活性炭
フィルター温度	50℃	同 左

< 比較実験例 3 >

フィルターサンプルとして前記実験例3におけるフィルターサンプルbの活性炭量及びオゾン除去フィルターの体積を増加させ、前記実験例3のフィルターサンプルaと同じオゾン除去効率としたものを用い、感光体サンプルとして前記実験例3の感光体サンプルAを用いた以外は実験例3と全く同様にして画像評価を行った。その結果、初期画像においては実験例3の場合と同レベルの良好な画質のものが得られたが、放置後のテストにおいては画像上に微細なボケが観察され、実験例3の画像と比較すると、劣る結果となった。

以上の実験から明らかなように、本発明の方法を用いることによる効果は、単に本発明に用いるオゾン除去フィルターによりオゾン及びオゾン生成物が効率的に除去され、ために感光体の特性が十分に発揮されるというだけにとどまらず、従来のオゾン除去フィルターを用いる場合とは別の何らかの機構が関与することによって、本

第 4 表

感光体サンプル	初期画像	放置後画像
フィルターサンプルa	解像度の優れた極めて良好な画質であった。	初期画像と何ら変わることもない良好な画質であった。
フィルターサンプルb		コピー画像の一部に微細ではあるが目視で十分に確認できる程度のボケが生じており、実用上問題のある画質であった。
フィルターサンプルa		
フィルターサンプルb		コピー画像の各所に明らかなボケが生じており、見苦しいものであった。

発明に用いる感光体との間に特別な相互作用を及ぼす結果もたらされるものであることがわかった。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら制限されるものではない。

実施例 1

実験例3に示した方法で作成した光受容部材を、キャノン製複写機NP-7550を実験用に改造した電子写真用画像形成装置に設置し、実験例3で用いられたフィルターサンプルaと同じオゾン除去フィルターをヒーターにより加温し、50℃に制御した。画像評価として、キャノン製チェックシートNA-7を用い、形成された画像の画質評価を目視により判定した。

通常の環境下（室温23℃、湿度60%）で画像形成評価を行った結果、チェックシート上に書かれてある2mm角程度の「露」及び「電」の字の再現において、「露」の字においては「口」の部

分のつぶれもほとんどなく、又「電」の字においては、雨冠の中の横線の重なりもほとんどなく、白と黒の境界のはっきりした良好な画像が得られた。また画像全体を見ても、濃度むら、かぶり等もなく、非常に良好な画像であった。また写真を評価用画像として選び、画像評価を行ったところ、ハーフトーンも十分に再現し、諧調性も十分に優れていることが判明した。

次に、この電子写真用画像形成装置で連続して画像を形成し、50万枚の耐久検査を行った。その耐久後キャノン製チェックシートNA-7及び写真による解像度、諧調性の評価を行った。その結果、50万枚の耐久後にもかかわらず、画像形成装置始動初期の画像に比べて目視でほとんど劣化は見られなかった。

実施例2

第5表に示す条件で作成した第1図(例)に示される層構成の光受容部材を、実施例1と同様な電子写真用画像形成装置に設置し、実施例1と同様の評価を行った。その結果、キャノン製チェックシ

ートNA-7、写真のいずれについても実施例1と同様の良好な画像再現性が得られ、解像度、諧調性が優れていることが判明した。

更に、実施例1と同様に50万枚の耐久後に行ったキャノン製チェックシートNA-7及び写真による画像評価では、いずれもほとんど劣化はなく、解像度、諧調性とも優れており、高画質を維持していることが判明した。

(発明の効果の概要)

光受容部材として、特定の構成を有する非単結晶シリコン系の材料を用いて電子写真による画像形成を行い、発生したオゾンを加温された金属酸化物触媒系オゾン除去フィルターを介して分解排除する本発明の画像形成方法によれば、鮮鋭度の高い優れた品質の複写画像を環境に左右されことなく安定的に得ることができるとともに、ユーザーに対し排出オゾン濃度の低い良好な使用環境を提供することが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いる光受容部材の層構成を示す図である。

第2図は本発明に用いる電子写真画像形成装置の模式的断面図である。

第3図は従来の光受容部材の層構成を示す図である。

第4図及び第6図は従来の電子写真画像形成装置の模式的断面図である。

第5図は光受容部材を製造する装置の模式的断

表 5

層の名称	ガス流量 (sccm)	放電電力 (W)	内圧 (Torr)	支持体温度 (℃)
下部阻止層	SiH ₄ 100 H ₂ 500 PH ₃ /SiH ₄ 500 ppm	150	0.5	250
光導電層	SiH ₄ 300 H ₂ 500 B ₂ H ₆ /SiH ₄ 0.1 ppm	500	0.5	250
画像保持層	SiH ₄ 100 CH ₄ 600 B ₂ H ₆ /SiH ₄ 300 ppm	300	0.3	250
画像保持層	SiH ₄ 100 CH ₄ 500	100	0.5	250

面図である。

第6図は温度変化によるオゾン除去率の測定結果を表した図である。

第7図はオゾン除去フィルターの構成図である。

第8図はハニカム配向面を変えて積層したオゾン除去フィルターの構成図を示す。

第9図はオゾン除去フィルターの詳細な部分図を示す。

第1図において、

101…導電性支持体、102…光導電層、
103…潜像保持層、104…顕像保持層、
105…電荷注入阻止層、
106…長波長光吸収層。

第2図において、

201…光受容部材、202…主帯電器、
203…静電潜像形成部位、204…現像器、
205…転写紙給送系、
206…転写・分離帯電器、207…クリーナー、
208…転写紙搬送系、209…除電光源、
210…光源、211…ブラテンガラス、

422…レジストローラ、
423…ドラムヒーター。

第5図において、

500…RFプラズマCVD装置、
501…成膜炉、505…支持体、
506…支持体ホルダー、508…ガス導入管、
509…ガス放出孔、
512…高周波マッチングボックス、
514…加熱ヒーター、515…リークバルブ、
516…メインバルブ、517…真空計、
518…補助バルブ、
521～527…マスフローコントローラー、
531～537…ガス流入バルブ、
541～547…ガス流出バルブ、
551～557…原料ガスボンベのバルブ、
561～567…圧力調整器、
571～577…原料ガスボンベ。

第6図において、

601…光受容部材、602…主帯電器、
603…静電潜像形成部位、604…現像器、

212…原稿、213～216…ミラー系、

217…レンズ系、218…フィルター、

219…転写紙通路、

221…クリーニングブレード、

222…レジストローラ、

223…ヒーターで加熱されたオゾン除去フィルター。

第3図において、

301…導電性支持体、302…電荷注入阻止層、
303…光導電層、304…表面保護層。

第4図において、

401…光受容部材、402…主帯電器、
403…静電潜像形成部位、404…現像器、
405…転写紙給送系、
406…転写・分離帯電器、407…クリーナー、
408…搬送系、409…除電光、410…光源、
411…ブラテンガラス、412…原稿、
413～416…ミラー系、417…レンズ系、
418…フィルター、419…転写紙通路、
421…クリーニングブレード、

605…転写紙給送系、606…転写・分離帯電器、

607…クリーナー、608…搬送系、

609…除電光、610…光源、

611…ブラテンガラス、612…原稿、

613～616…ミラー系、617…レンズ系、

618…フィルター、619…転写紙通路、

621…クリーニングブレード、

622…レジストローラ。

第7図において、

71…オゾン除去フィルター、

72…リボンヒーター。

第8図において、

81、82…金属ハニカム担持体。

第9図において、

92…アルミシート、93…樹脂、

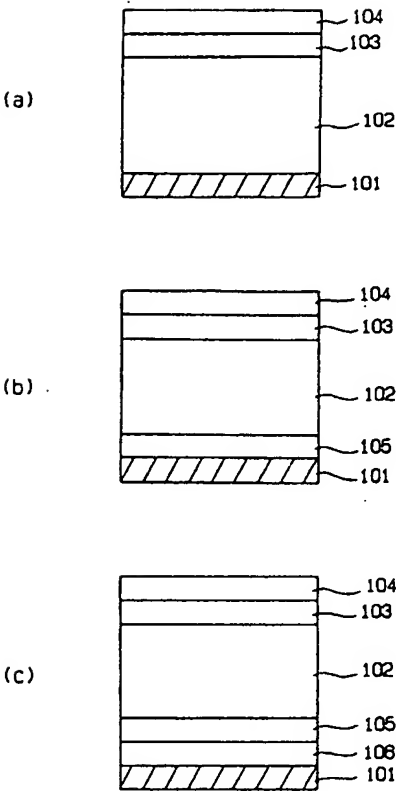
94…金属酸化物触媒層。

特許出願人 キヤノン株式会社

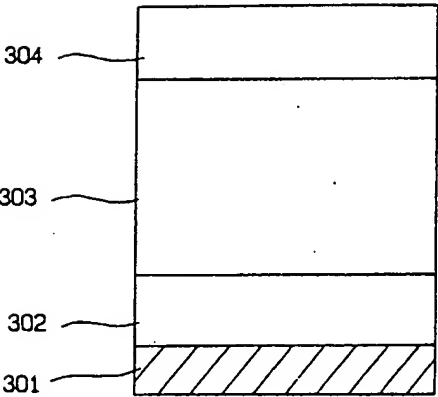
代理人 弁理士 荻 上 豊 規



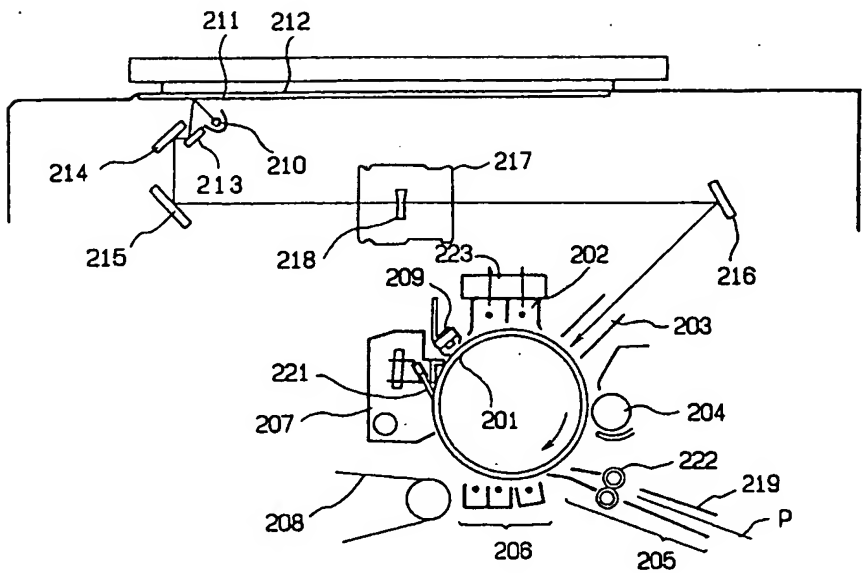
第 1 図



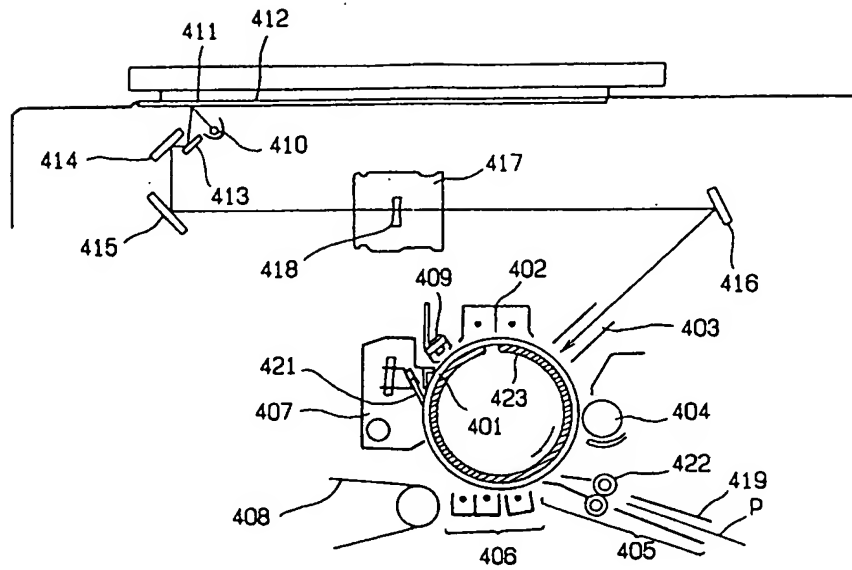
第 3 図



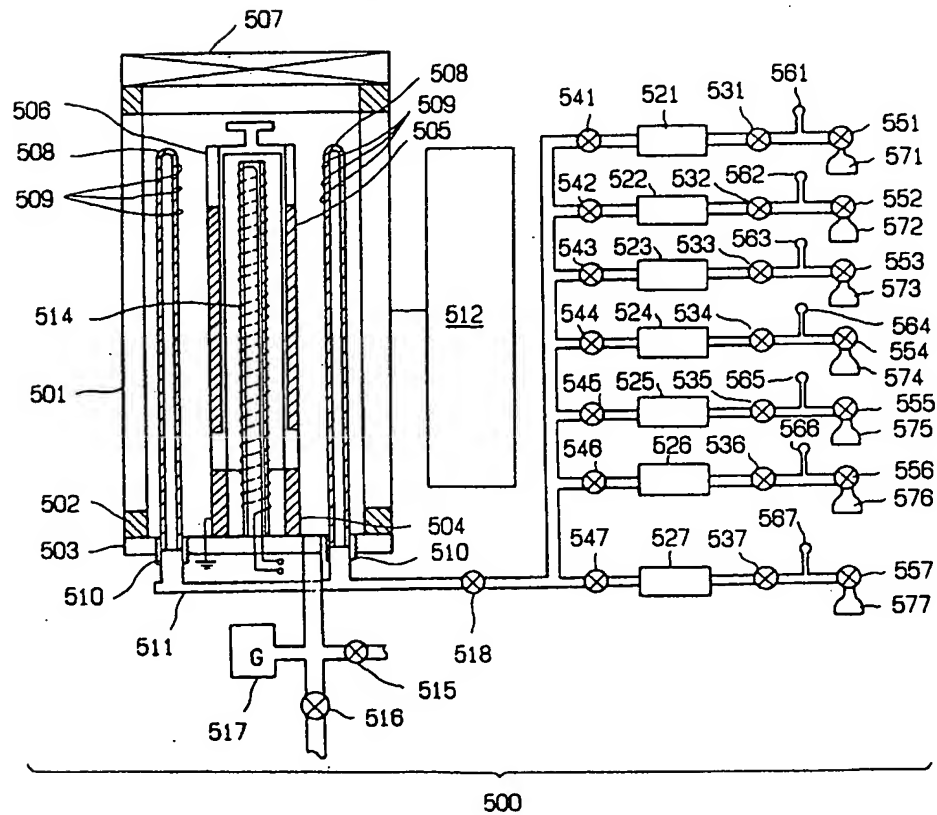
第 2 図



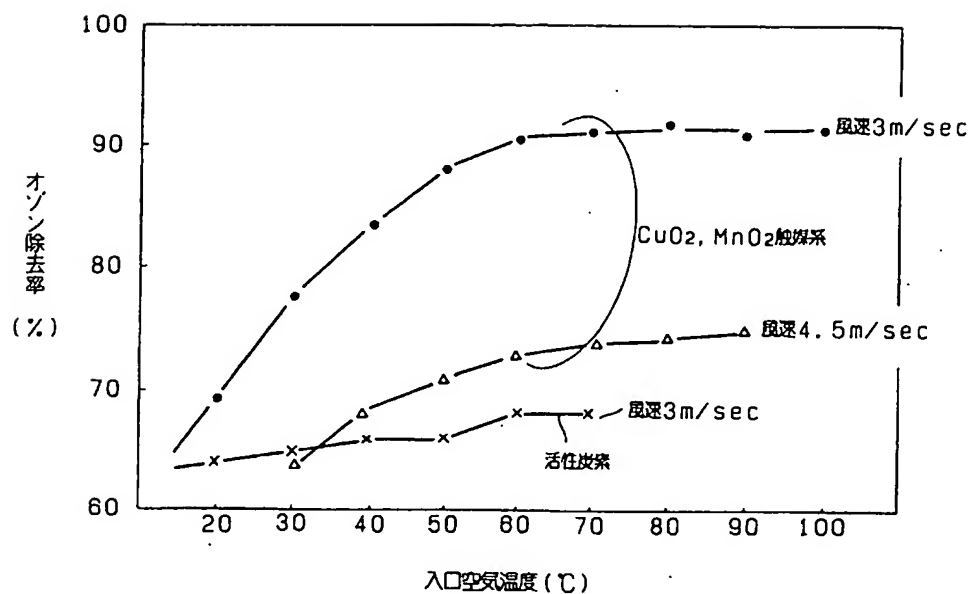
第 4 図



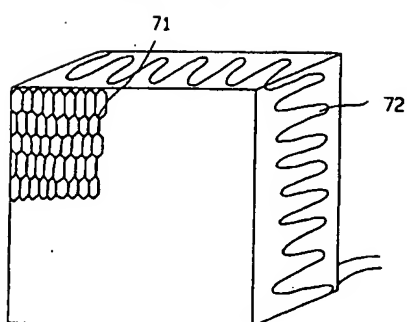
第 5 図



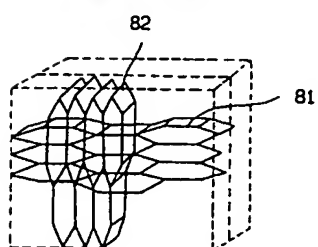
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

